Ueber

Abkömmlinge des Anilönanthols

und

Önanthphenylhydrazins.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der kgl. Friedrich-Alexander-Universität in Erlangen

vorgelegt von

F. v. Krempelhuber
aus München.

München 1893.
Druck der Akademischen Buchdruckerei von F. Straub.

Ueber

Abkömmlinge des Anilönanthols

und

Önanthphenylhydrazins.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der kgl. Friedrich-Alexander-Universität in Erlangen

vorgelegt von

F. v. Krempelhuber
aus München.

München 1893.
Druck der Akademischen Buchdruckerei von F. Straub.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535711_0077

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem verehrten Lehrer Herrn Professor W. v. Miller, sowie Herrn Dr. J. Plöchl für ihre wertvolle Unterstützung bei meiner Arbeit den besten Dank auszusprechen.

Das Studium der Einwirkung von Aldehyden auf Ammoniak, resp. dessen Abkömmlinge, ist ein Forschungsgebiet, welches, bei der grossen Reaktionsfähigkeit der Aldehyde, ebenso mannigfache als bedeutende Resultate liefern musste. Versuche dieser Art reichen denn auch ziemlich weit zurück.

Im Jahr 1850 stellten Laurent und Gerhard Benzoyl-Anilid (Benzylidenanilin) aus Benzaldehyd und Anilin dar. Compt. rend. de trav. de chim. 1850, 117.

Schischkoff beschreibt (Annalen der Chemie und Pharmacie 114, 373) das Salicylanilid.

Im Jahr 1864 veröffentlichte H. Schiff (Ann. 131, 118, Suppl. III, 343, Ann. 140, 192 u. a. m.) eine Reihe von Abhandlungen über die Einwirkung von verschiedenen Aldehyden, Acetaldehyd, Valeraldehyd, Oenanthol (später auch von aromatischen und ungesättigten Aldehyden) auf Anilin und einige andere Amine, auch Di- und Triamine, sowie auch auf Harnstoff und einige Alkaloide. Dabei glaubte er zwei Reihen von Basen zu haben, was aber später nicht bestätigt werden konnte.

Er bekommt z. B. bei der Kondensation von Oenanthol mit Anilin eine gelbe, ölige, bittere Flüssigkeit, welcher er den Namen Diönanthylidendiphenamin und die Formel $N_2 \begin{cases} 2C_7H_{14} \\ 2C_6H_5 \end{cases}$ gibt, also eine Verdoppelung der heutzutage angenommenen Formel. Durch Salpetersäure wird die Substanz verharzt, durch Schwefelsäure gespalten.

Später setzte Schiff derartige Untersuchungen fort. Er suchte nun auch Bisulfitverbindungen von Aldehyden mit Basen zu kondensiren, z. B. Oenantholnatriumbisulfit mit Anilin, wobei er dieselben Produkte wie oben unter Abspaltung der schwefligen Säure erhielt. Umgekehrt vereinigte er auch die Sulfitverbindungen von Basen mit Aldehyden, wobei er Verbindungen der Sulfitbasen mit Aldehyden erhielt, die sich beim Erwärmen leicht unter Abgabe von schwefliger Säure zersetzten.

Die Einwirkung von Naphthylamin auf verschiedene Aldehyde beschreibt Papasogli Ann. 171, 137. Er verwendet die Base teils direkt, teils als Sulfit, und bekommt alsdann durch Erwärmen leicht zersetzbare Sulfite. Dem Oenantholderivat gibt er die (richtige) Formel $N\begin{cases}C_7H_{14}\\C_{10}H_7\end{cases}$.

Zwei grössere Abhandlungen von Ladenburg B. 10, 1123 und 11, 590 beschäftigen sich hauptsächlich mit der Kondensation von Aldehyden mit o-Diaminen. Die Kondensation erfolgt zwischen 1 Molekül Diamin und 2 Molekülen Aldehyd unter Austritt von $2H_2O$, also ganz analog wie oben. Die erhaltenen Körper aus der o-Reihe nennt er Aldehydine.

Die letztere Abhandlung gab Schiff Veranlassung zu einer kleinen Polemik betreffs der Priorität dieser Untersuchungen. Hieran anschliessend veröffentlicht er nun B. 11, 830 seine neuesten Resultate, über die Kondensation von Glyoxal, Acetaldehyd, Valeraldehyd, Oenanthol, Furfurol, Benzaldehyd, Salicylaldehyd mit m-Toluylendiamin, Benzidin, Sulfoharnstoff, Guanidin. Er gibt hier als allgemeines Schema dieser Reaktionen: $C_nH_m\cdot(NH_2)_x + (CHO\cdot R)_x = C_nH_m\cdot(N=CH\cdot R)_x + {}_xH_2O$.

Ganz entsprechend stellten Lippmann und Strecker (B. 12, 74) das Amylidenanilin dar, aus Valeraldehyd und Anilin.

Ann. 210, 114 und B. 14, 2827 berichtet Schiff über eine weitere Fortsetzung seiner Arbeiten. Er kondensirte

Amidosäuren, wie Amidobenzoësäure, Glykokoll, mit verschiedenen Aldehyden, wobei die Reaktion ebenso wie oben verläuft. Bei Gelegenheit der Wiederholung seiner früheren Versuche gibt er nunmehr dem Oenanthylidenanilin die einfache Formel $N{\cdot}C_6H_5{\cdot}C_7H_{14}$.

Ueber eine analoge Kondensation von p-Nitrobenzaldehyd mit Anilin (und Dimethylanilin) berichtet O. Fischer B. 14, 2525.

Calm (B. 17, 2938) kondensirt Benzaldehyd mit substituirten aromatischen Aminen (p-Amidodimethylanilin).

Tollens und Pratesi (B. 17, 657) gewannen Anhydroformaldehydanilin und untersuchten dasselbe näher.

Einen weiteren wichtigen Beitrag zu derartigen Reaktionen lieferte E. Fischer (B. 15, 2252), indem er die Kondensation von Phenylhydrazin mit Aldehyden*) und Ketonen unter Wasserabspaltung nachwies, während V. Meyer (B. 15, 1164) dieselbe Reaktion mit Hydroxylamin erzielt hatte.

Weiteres über die Aldoxime und Ketoxime siehe ferner B. 16, 2992, 25, 1908, 25, 2593 u. a. m.

Die Anlagerung von Ammoniak selbst an aliphatische Aldehyde war schon Döbereiner und Liebig bekannt. (Aldehydammoniak aus Acetaldehyd und Ammoniak). Hier findet aber kein Austritt von Wasser statt, wie es bei den bisherigen Reaktionen der Fall war. Dagegen wird beim Zusammentreten von aromatischen Aldehyden mit Ammoniak wieder unter Austritt von Wasser Kondensation erzielt, ganz analog wie bei den Schiff'schen Basen. Z. B. $3\,C_6H_5{\cdot}CHO + 2\,NH_3 = (C_6H_5{\cdot}CH)_3\,N_2 + 3\,H_2O$. Die entstehenden Verbindungen sind die sogenannten Hydramide.

Eine Arbeit über Oenantholanilin, Oenantholxylidin und -naphthylamin veröffentlichte A. Leeds B. 16, 287. Der-

*) B. 11, 663 stellte H. Reisenegger nach dieser Reaktion unter anderem das Oenantholphenylhydrazon dar.

selbe bringt Oenanthol direkt mit den Basen zusammen, wobei starke Erwärmung stattfindet. So erhält er „Oenantholanilin“ als rötliche, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem ätherischen Geruch. Er nimmt an, dass diese Verbindungen aus 1 Molekül Oenanthol und 1 Molekül Base ohne Austritt von Wasser entstehen, und gibt hiefür z. B. die Formel $C_7H_{14}O \cdot C_6H_5NH_2$, welche mit seinen Analysen übereinstimmt.

Die Kondensation von Oenanthol mit Dimethylanilin beschreibt Auger B. 20, 324c. Er erhält ein Produkt von farblosen Krystallen und der Formel $C_7H_{14} \cdot (C_6H_4(CH_3)_2)_2$. Die Wasserstoffatome treten hier nicht aus der Amidogruppe, sondern aus dem Benzolkern aus.

Mit der Einwirkung von Aceton auf Ammoniak beschäftigte sich Heintz (in vielen Publikationen). Ann. 189, 214 u. a., B. 11, 675, ferner 18, 277 u. a. — Aceton (2 Moleküle) und Ammoniak bilden zusammen eine Base, das Diacetonamin

$$NH_2 - \overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}} - CH_2 \cdot CO \cdot CH_3.$$

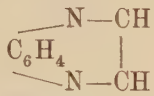
Heintz liess nun Aldehyde (Acetaldehyd, Benzaldehyd) auf diese Base einwirken und erhält so neue Basen, unter Austritt von Wasser. Dabei tritt das O der CHO-Gruppe mit einem H der NH_2-Gruppe und einem H einer CH_3-Gruppe als Wasser aus. Heintz versuchte dann auch die Anlagerung von Blausäure an sein Diacetonamin.

Eine ganz andere Art der Reaktion zwischen Aldehyden und Aminen beschrieb O. Fischer B. 15, 676 u. a. Er brachte Benzaldehyd und Dimethylanilin mit einem Kondensationsmittel (Chlorzink u. dergl.) zusammen und erhielt so Triphenylmethanderivate.

Wieder eine andere Art von Kondensation vollzieht sich zwischen Anilinen und Paraldehyd, nach der Synthese von Döbner und W. v. Miller, B. 16, 2664. Hier führt sie unter Ringbildung zu Chinolinen $C_9H_7N_1$ resp. Chinolinderivaten.

Ebenso erhielt Friedländer B. 15, 2572 aus o-Amidobenzaldehyd mit Aldehyden und Ketonen Chinoline.

Durch Zusammentreten von Glyoxal mit o-Phenylendiamin entstehen Chinoxaline von der Konstitution



(Hinsberg, B. 17, 319 u. a.).

In neuerer Zeit werden die zwischen Aldehyden und Aminen versuchten Reaktionen immer zahlreicher. Ich beschränke mich daher auf die Angabe der Litteratur:

B. 21, 110. Hinsberg, Kondensation von Glyoxal (resp. dessen Bisulfit) mit Anilin und Naphthylamin.

B. 21, 782. Bössneck (vgl. auch B. 5, 251, 292 und 9, 337) Kondensation von Chloralhydrat mit verschiedenen Aminen.

B. 21, 1553. Dennstedt und Zimmermann, Kondensation von Salicylaldehyd mit Methylamin und Aethylamin.

B. 21, 1906. Bössneck, Kondensation von Aceton mit den Sulfiten aromatischer Amine.

B. 21, 3207. Bischler, Kondensation von aromatischen Basen der p-Reihe mit p- und m-Nitrobenzaldehyd.

B. 22, 1610. Pinner, Kondensation von Benzamidin mit Benzaldehyd.

B. 22, 355c. Chautard, Kondensation von Cyanaldehyd mit Anilin.

B. 22, 562c. Chautard, Kondensation von Jodaldehyd mit Anilin.

B. 22, 805c. Schiff und Vanni, Kondensation von aliphatischen Aldehyden mit m-Diaminen.

B. 23, 2773. Hantzsch, Schiff'sche Basen und Derivate hievon aus Benzaldehyd und Anilin.

Ann. 253, 319. Schiff und Vanni, Chinaldinsynthesen und ihre Beziehungen zu den Schiff'schen Basen.

B. 24, 1720 u. ff. und 1912. v. Miller, zur Chinaldinsynthese. Kritik der vorigen Abhandlung.

B. 24, 2127. Schiff, Chinaldinsynthese.

B. 25, 2020. v. Miller und Plöchl, über Schiff'sche Basen.

Es wurde nun von verschiedenen Seiten auch versucht, Blausäure auf die bisher beschriebenen Anlagerungsprodukte von Aldehyden und Ammoniak (resp. dessen Derivaten) einwirken zu lassen. A. Strecker (Ann. 75, 27; 91, 349 u. a.) brachte Aldehydammoniak mit Blausäure zusammen und erhielt so unter Wasseraustritt das Nitril der Amidopropionsäure und durch Hydrolyse (Einwirkung von Salzsäure) weiterhin Alanin $CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$. Unter anderen Versuchsbedingungen erhielt er andere Produkte, deren eines er Hydrocyanaldin benannte. Dasselbe wurde später als Kondensationsprodukt von entstandenen Nitrilen erkannt.

Einige Zeit nachher wiederholten Erlenmeyer und Sigel diese Versuche. (Ann. 176, 344 u. a., vgl. auch B. 13, 428.) Sie versuchten die Einwirkung von Blausäure auf Oenanth- und Aethylaldehydammoniak und fanden, dass hiebei Amidonitrile $R—C\begin{smallmatrix}NH_2\\H\\CN\end{smallmatrix}$ entstehen. Dieselben sind sehr unbeständig. Sie lassen sich aber auch sehr leicht kondensiren, indem zwei Moleküle Amidonitril zu einem Imidonitril zusammentreten.

Urech (B. 6, 1115) variirte diese Reaktion, indem er Aldehydammoniak mit Cyankalium und Salzsäure zusammen-

brachte. Er erhielt dabei einen Körper $C_6H_9N_3$, der später als ein Imidonitril erkannt wurde.

Ueber eine ähnliche Reaktion berichtet Ljubavinin (B. 14, 1401 und 2686): Beim Zusammenbringen von Aldehyden mit Cyanammonium entsteht (unter Verseifung der zuerst gebildeten Nitrile) Alanin und Leucin.

In analoger Weise wie oben versuchte J. Plöchl (B. 13, 2118 u. a., vgl. auch Erlenmeyer 11, 149), an die Ammoniakderivate aromatischer Aldehyde (Hydramide) Blausäure anzulagern. Er erhielt so Diimidodinitrile, daneben auch ein aus drei Molekülen kondensirtes Mononitril. Beide durch Salzsäure leicht spaltbar. —

Bei den bisher beschriebenen Reaktionen fand keine Anlagerung von Blausäure, sondern unter Wasseraustritt eine Kondensation zu Nitrilen statt.

Einen umgekehrten Weg schlug nun Tiemann (B. 13, 381; 14, 1957 u. a.) ein: Statt die Aldehydammoniake mit Blausäure zusammenzubringen, suchte er die Cyanhydrine durch Anlagerung von Blausäure an Aldehyde darzustellen und diese durch Einwirkung von Ammoniak unter Wasseraustritt zu Amidonitrilen zu kondensiren, welche dann leicht zu Amidosäuren verseifbar sind.

Er setzte diese Versuche später (auch gemeinsam mit Piest B. 15, 2028 und 2034) fort, unter Verwendung von Ammoniakderivaten statt des Ammoniak selbst. Durch Kondensation von Cyanhydrinen der aliphatischen und aromatischen Aldehyde mit Methylamin, Dimethylamin, Ammoniak, Anilin, Toluidin entstehen die entsprechenden Nitrile. Die Reaktion verläuft ganz wie oben. Nur treten natürlich statt der NH_2-Gruppe substituirte NH_2Gruppen ein.

Eine Blausäureanlagerung findet nun aber auch an Anilverbindungen statt, wobei Nitrile substituirter Amidoverbindungen gewonnen werden.

Vereinzelte Versuche dieser Art wurden schon vor geraumer Zeit gemacht.

So lagerte Haarmann (B. 6, 338) Blausäure an Anhydrosalicylaldehydanilin an, ohne indess an eine Nitrilbildung zu denken.

Cech (B. 11, 246) stellte das Anlagerungsprodukt von Benzylidenanilin und Blausäure dar.

W. v. Miller und J. Plöchl zeigten in einer kürzlich erschienenen grösseren Abhandlung (B. 25, 2020), dass die Blausäureanlagerung eine allgemeine Reaktion der Anilverbindungen (Schiff'schen Basen) sei. Die Anilverbindungen stellten sie durch Kondensation von Aldehyden und Ketonen mit Anilin und Anilinderivaten dar, beschrieben dieselben und untersuchten auch ihr Molekulargewicht näher. Hiernach kommt z. B. dem Anhydroformaldehydanilin die dreifache, dem Valer- und Acetaldehydanilin die doppelte Formel zu. Während aber die beiden ersteren keine anderen Reaktionen als die tertiären Basen zeigen, haben das Acet- und ebenso auch das Propylaldehydanilin den Charakter sekundärer Basen. Sie geben Acetyl-, Benzoyl- und Nitrosoverbindungen, lagern Brom an und gehen leicht, durch Erhitzen mit Salzsäure, in Chinolinderivate über, unter Abspaltung von Anilin.

Ein kleiner Teil der Basen erwies sich anlagerungsfähig für Wasserstoff und Schwefelwasserstoff, fast alle aber für Blausäure.

Wasserstoffanlagerung führte, so weit sie gelang, zu substituirten aromatischen Aminen, die Anlagerung von Schwefelwasserstoff, welche auch früher beim Aldehydgrün beobachtet wurde (B. 24, 1700), ergab bemerkenswerte Erfolge beim Aldol- und Anhydroformaldehydanilin.

Die ergiebigsten Resultate aber zeigten sich, wie erwähnt, bei der Anlagerung von Blausäure. Dieselbe erfolgte, wenigstens bei den Schiff'schen Basen, so regelmässig, dass sie

wohl als eine allgemeine Reaktion der Schiff'schen Basen gelten kann.

Analog den Anilverbindungen stellten W. v. Miller und Plöchl auch die Anhydroverbindungen der Aldehyde mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin dar. Bei diesen Körpern nun gelang die Blausäureanlagerung nicht immer. Nur die Hydrazone und Oxime mit aliphatischen Substituenten lagerten Blausäure an.

Die Anlagerung kam nicht zu Stand bei den Hydrazonen und Oximen mit aromatischen Substituenten, sowie bei allen Anhydroverbindungen (auch den Anilverbindungen) der Brenztraubensäure.

Die Gesetzmässigkeit, die sich an dem Verhalten dieser verschiedensten Anhydroverbindungen auf's Evidenteste ergab, veranlasste die Herren v. Miller und Plöchl, in der Blausäure ein Reagens zu erblicken, durch das es gelingt, bei Isomerieen zu erkennen, ob die Isomerie auf räumliche Verhältnisse zurückzuführen ist oder nicht.

Bezüglich der Theorie, die sie für die geometrische Isomerie der Stickstoffverbindungen aufgestellt haben, muss ich auf die mehrerwähnte Arbeit derselben (B. 25, 2020) verweisen.

Die vorliegende Arbeit behandelt die Kondensation von Oenanthaldehyd mit Anilin und Phenylhydrazin, die Anlagerung von Blausäure an die so gewonnenen Anhydroverbindungen und die Verseifung der Nitrile zu den entsprechenden Säureamiden und Säuren.

Experimenteller Teil.

Als Ausgangsmaterial diente Oenanthol $C_7H_{14}O$.

Bei Gelegenheit früherer Versuche auf ähnlichem Gebiet (vgl. Ann. 176, 342) wurde das Oenanthol mit Hülfe der Sulfitverbindung und durch nachheriges Trocknen mit Glaubersalz rein dargestellt. Für die vorliegenden Zwecke wurde folgendes einfachere Verfahren als ganz ausreichend befunden:

Zwei Kilo Rizinusöl wurden in mehreren Portionen aus einer Retorte im Vakuum destillirt und das übergegangene Destillat noch einmal mit Wasserdampf übergetrieben. Die erhaltene Flüssigkeit zeigte zwei Schichten (Wasser und Oenanthol), die mittels Scheidetrichter getrennt wurden. Das so erhaltene Oenanthol wurde nun noch fraktionirt und ging innerhalb weniger Grade über. (Siedepunkt des Oenanthols 149° C.).

Kondensation von Oenanthol und Anilin.

Anilönanthol.

$CH_3(CH_2)_5 \cdot CH : N \cdot C_6H_5$.

Um dies darzustellen, wurden in einem Kolben 20 g Anilin und 24,5 g Oenanthol (entsprechend dem Verhältniss der Molekulargewichte 93 : 114) bei gewöhnlicher Temperatur zusammengegeben. Dabei trat sofort eine Reaktion ein, und unter erheblicher Erwärmung bildete sich allmählich eine Emulsion. Dieselbe wurde einige Tage der Ruhe überlassen, wobei sie sich in ein klares, gelbes Oel und einige Tropfen Wasser trennte.

Es wurde nun mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung des Oels mittels Scheidetrichter vom Wasser getrennt und durch Schütteln mit etwas wasserfreiem kohlensauren Kali getrocknet. Nach dem Abdestilliren des Aethers auf dem Wasserbad hinterblieb ein gelbes, eigentümlich unangenehm riechendes Oel, das die gesuchte Anilbase vorstellt.

Dieselbe zeigte, in wasserfreiem Zustand, bereits einige Stunden nach ihrer Darstellung Neigung zur Zersetzung (Polymerisation), indem eine erhebliche Trübung und wolkenartige Streifen auftraten. Bei Gegenwart von etwas Wasser ist jedoch das Oel ohne Veränderung Monate lang haltbar.

Zum Erstarren war das Oel weder durch monatelanges Stehenlassen, noch durch die Einwirkung starker Kälte (Kältemischung) zu bringen.

Der bei der Reaktion vor sich gehende Prozess ist offenbar folgender:

$$C_6H_{13} \cdot CH \boxed{O + H_2} N \cdot C_6H_5 = C_6H_{13} \cdot CH : N \cdot C_6H_5 + H_2O.$$

Es tritt also unter Austritt von Wasser doppelte Bindung zwischen einem C-Atom und einem N-Atom ein.

Darstellung der Base nach Geigy.

Im Jahr 1891 erhielt Geigy in Basel ein Patent auf die Herstellung derartiger Basen. Dasselbe läuft im Wesentlichen darauf hinaus, dass die Kondensation zwischen Anilin und Aldehyd in alkoholischer und alkalischer Lösung bewerkstelligt wird. Dabei soll etwas erwärmt werden.

Um auch diese Methode zu prüfen, wurden 10 g Anilin mit 5 g Alkohol und 5 g Natronlauge von 40° B. (wie es die Patentschrift angibt) gemischt und dann Oenanthol zugegeben, wobei starke Erwärmung eintrat. Dann wurde mit Aether und viel Wasser verdünnt, im Scheidetrichter wiederholt getrennt und die Natronlauge weggewaschen und endlich der Aether von der erhaltenen Base abdestillirt.

Bei der Ueberführung dieser Base in Nitril und Säureamid nach den weiter unten angegebenen Verfahren zeigte sich, dass sie identisch war mit der nach der ersten Methode erhaltenen Base.

Blausäureanlagerung.

Nitril der Anilidokaprylsäure.

$$CH_3 \cdot (CH_2)_5 \cdot \underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{CH}} \cdot NH \cdot C_6H_5$$

Ein Teil der Base wurde mit dem gleichen Volumen konzentrirter Blausäure versetzt und heftig geschüttelt, wobei sich eine Emulsion bildete. Eine Erwärmung war dabei nicht wahrnehmbar. Nach vierundzwanzigstündigem Stehen hatte sich die Flüssigkeit in zwei gelb, resp. braungefärbte Schichten geschieden. Dieselben wurden mittels Scheidetrichter von einander getrennt, und dann die überschüssige Blausäure verdampfen gelassen. In keiner der beiden Schichten, die übrigens sehr viele harzige Zersetzungsprodukte zu enthalten schienen, war eine Anlagerung von Blausäure an die Base nachzuweisen. Weder durch Einwirkung von Kälte (Kältemischung), noch durch monatelanges Stehenlassen, noch durch Impfen mit krystallisirtem Nitril konnte eine Ausscheidung erzielt werden. Ebensowenig konnten durch einen Verseifungsversuch nach den im Folgenden erwähnten Methoden die entsprechenden Produkte erhalten werden.

Es scheint also die direkte Anlagerung von Blausäure auf diesem Wege kaum oder nur sehr schwierig vor sich zu gehen.

Einwirkung von Aldehyd auf eine ätherische Lösung von Anilin und Blausäure.

Auf die im Folgenden angegebene Art ging die Blausäureanlagerung sehr glatt vor sich und lieferte fast quantitative Ausbeuten.

Es wurden 20 g Anilin mit dem gleichen Volumen Aether verdünnt, dann wurde ein Ueberschuss von konzentrirter Blau-

säure dazugegeben und unter Abkühlung (mit Eis) die berechnete Menge Oenanthol aus einem Tropftrichter zutröpfeln gelassen. Die sofort eintretende Reaktion ist von ziemlicher Erwärmung begleitet. Nachdem die Flüssigkeit in einem verschlossenen Gefäss einige Zeit gestanden hatte, wurde sie in eine Schale ausgegossen und der überschüssige Aether und die Blausäure abrauchen gelassen (bei gewöhnlicher Temperatur). Binnen kurzem erstarrte die Flüssigkeit zu einem weissen Krystallkuchen. Derselbe wurde, um ihn zu trocknen, abgesaugt, auf einem Thonteller durch Reiben getrocknet und dann noch wiederholt aus verdünntem Alkohol (siebzigprozentig) umkrystallisirt, bis der Schmelzpunkt konstant wurde.

Das so erhaltene Nitril bildete schöne farblose Krystalle, vom Schmelzpunkt 40°, die in reinem Zustand sehr beständig sind. In Alkohol, Aether und ähnlichen Lösungsmitteln ist dasselbe mit grosser Leichtigkeit löslich.

Analysen.

Zur Elementaranalyse wurden 0,3633 g des Nitrils, fein gepulvert, mit Kupferoxyd im geschlossenen Rohr verbrannt.

Die Verbrennung lieferte 1,0310 g Kohlensäure (gleich 0,2811 g Kohlenstoff) und 0,3190 g Wasser (gleich 0,0354 g Wasserstoff).

Zur Stickstoffbestimmung, die, wie alle folgenden derartigen Bestimmungen, mit dem Apparat von Schwarz (B. 13, 771) auf gasometrischem Weg vorgenommen wurde, kamen 0,4013 g des Nitrils zur Verbrennung. Die aufgefangene Stickstoffmenge betrug 45,75 ccm bei 712,7 mm Barometerstand und 10° Temperatur (gleich 0,0513 g Stickstoff).

	Gefunden:	berechnet für $C_{14}H_{20}N_2$:
C	77,40 %;	77,78 %;
H	9,74 %;	9,26 %;
N	12,78 %;	12,96 %;
	99,92 %;	100,00 %.

Herr Professor v. Haushofer hatte die Güte, an einigen Krystallen des Nitrils Messungen zu machen und mir darüber folgendes mitzuteilen:

Die Krystalle sind ziemlich gross, farblos, aber etwas trüb, von der Kombination $0\,P\,(001) = c$, $\infty\,P\,(110) = p$, $P\,\infty\,(101) = d$. Die grösseren Krystalle zeigen oft bei annähernd gleichwertiger Entwicklung der genannten Flächen den Habitus des Oktaëders (Fig. 1), kleinere Krystalle sind gewöhnlich tafelförmig durch Vorwalten der basischen Fläche c

Fig. 1.

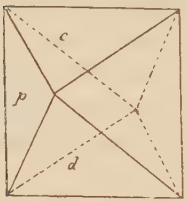


Fig. 2.

Fig. 3.

(Fig. 2), seltener prismatisch nach der Orthodiagonale gestreckt (Fig. 3); oft zu flachen Krystallstöcken parallel verwachsen. Nur die Flächen c sind spiegeleben, die übrigen Flächen in der Regel parkettirt und treppenförmig vertieft.

Kantenwinkel:

	gemessen	berechnet
$c : p = (001) : (110) =$	*104° 49′	— —
$p : p = (110) : (1\bar{1}0) =$	* 71° 51′	— —
$c : d = (001) : (10\bar{1}) =$	* 69° 45′	— —
$d : p = (10\bar{1}) : (110) =$	*113° 41′	114° 0′

Auf der Fläche c sehr dünner Krystalle ist im konvergenten polarisirten Licht das Interferenzbild einer optischen Achse undeutlich wahrzunehmen.

Säureamid der Anilidokaprylsäure.

$$CH_3 \cdot (CH_2)_5 \cdot \underset{\displaystyle CO \cdot NH_2}{\underset{|}{CH}} \cdot NH \cdot C_6H_5.$$

Um aus dem Nitril das entsprechende Säureamid zu bekommen, wurde ein Teil des ersteren in konzentrirte Schwefelsäure allmählich eingetragen.*) Dabei trat eine ziemlich starke Erwärmung ein, so dass mit Eis gekühlt werden musste. Dann wurde die Flüssigkeit einige Tage der Ruhe überlassen und dabei von Zeit zu Zeit durch Eingiessen einer Probe der Flüssigkeit in Wasser geprüft, ob noch eine bleibende Ausscheidung von Nitril erfolge. Nachdem dies nicht mehr der Fall war, wurde die schwefelsaure Lösung mit Wasser verdünnt und dann Ammoniak im Ueberschuss zugesetzt, wobei sofort ein weisser, flockiger Niederschlag ausfiel. Derselbe wurde durch Absaugen von der Flüssigkeit getrennt, dann in starkem Alkohol gelöst und aus diesem Lösungsmittel wiederholt umkrystallisirt, bis der Schmelzpunkt bei 105,3° konstant wurde. Eine Probe der so erhaltenen Krystalle wurde mit etwas Natronlauge gekocht, wobei Ammoniakentwicklung konstatirt wurde. Es lag demnach ein Säureamid vor.

Dasselbe krystallisirt in farblosen, feinen Nadeln vom oben angegebenen Schmelzpunkt. In Alkohol, Aether u. dgl. ist es sehr leicht löslich. Durch Kochen mit Natronlauge oder verdünnter Salzsäure wird es zur Säure verseift.

Analysen.

Zur Elementaranalyse wurden 0,3864 g des Amids mit Kupferoxyd verbrannt.

Die Verbrennung lieferte 1,0105 g Kohlensäure (gleich 0,2756 g Kohlenstoff) und 0,3297 g Wasser (gleich 0,0366 g Wasserstoff).

Zur Stickstoffbestimmung wurden 0,4102 g der Substanz mit gepulvertem Kupferoxyd gemischt verbrannt.

*) Vgl. B. 15, 2030, Tiemann.

Die aufgefangene Stickstoffmenge betrug 46,2 ccm bei 704,0 mm Luftdruck und 14,5° Thermometerstand (gleich 0,0501 g Stickstoff).

	Gefunden:	berechnet für $C_{14}H_{22}N_2O$:
C	71,33 %;	71,79 %;
H	9,47 %;	9,40 %;
N	12,21 %;	11,79 %.

Anilidokaprylsäure.

$$CH_3 \cdot (CH_2)_5 \cdot \underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{CH}} \cdot NH \cdot C_6H_5.$$

Zur Darstellung der Säure wurde ein Teil des Amids in verdünnte Salzsäure eingetragen*) und die Flüssigkeit am Rückflusskühler einige Stunden gekocht, bis sich das Amid vollständig gelöst hatte. Dann wurde die Lösung heiss durch ein doppeltes Faltenfilter filtrirt und an einem kühlen Ort einige Zeit der Ruhe überlassen, bis eine entsprechende Krystallisation erfolgt war. Die erhaltenen Krystalle wurden abgesaugt, auf einem Thonteller getrocknet, dann wieder in verdünntem Alkohol gelöst und aus diesem wiederholt umkrystallisirt, bis zur Konstanz des Schmelzpunktes.

Die so erhaltene Säure stellte ein grobes Pulver von kleinen farblosen Krystallen dar. Der Schmelzpunkt der Substanz lag bei 147,5°. In Alkohol und Aether ist die Säure sehr leicht löslich; in trockenem Zustand auch sehr beständig. In feuchtem dagegen oder in alkoholischer Lösung zersetzt sie sich binnen wenigen Stunden, was an dem auftretenden Oenantholgeruch und einer Violettfärbung zu erkennen ist.

Analysen.

Zur Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung wurde 0,2980 g der Säure mit Kupferoxyd verbrannt.

Die Verbrennung lieferte 0,7770 g Kohlensäure (gleich

*) Vgl. B. 15, 2030 u. ff. Tiemann.

0,2119 g Kohlenstoff) und 0,2471 g Wasser (gleich 0,0274 g Wasserstoff).

Zur Stickstoffbestimmung wurden 0,4299 g der Säure mit gepulvertem Kupferoxyd gemischt verbrannt. Die erhaltene Stickstoffmenge betrug 25,45 ccm bei 702,4 mm Luftdruck und 14,4° Temperatur (gleich 0,0275 g Stickstoff).

	Gefunden:	berechnet für $C_{14}H_{21}NO_2$:
C	71,11 %;	71,49 %;
H	9,19 %;	8,94 %;
N	6,41 %;	5,96 %.

Einige Reaktionen*) der Säure.

Kalihydrat gibt mit der Säure ein farbloses, in Wasser leicht lösliches Salz.

Ammoniak ebenso.

Chlorbaryum gibt einen weissen flockigen Niederschlag. Unlöslich in Wasser, löslich in Salzsäure.

Chlorkalcium. Nur aus konzentrirter Lösung fällt ein weisser Niederschlag, ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, ebenso in Salzsäure.

Magnesiumsalz gibt keine Fällung.

Aluminiumchlorid. Weisser, amorpher Niederschlag, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Säuren.

Zinknitrat. Ebenso. Der Niederschlag ist auch löslich in Essigsäure.

Eisenoxydsalz gibt einen braungelben, amorphen Niederschlag, leicht löslich in Säuren, auch in Essigsäure.

Silbernitrat. Flockiger, gelblichweisser Niederschlag, löslich in Ammoniak. Der Niederschlag ist lichtempfindlich: Nach einigem Stehen im Licht färbt er sich rötlich, zuletzt ganz schwarz. Im Dunkeln bleibt er unverändert.

---

*) Dieselben wurden im Allgemeinen mit einer neutralen Lösung des Kaliumsalzes der Säure angestellt.

Kupfersulfat. Liefert ein Kupfersalz, blaugrüne, flockige Fällung. Löslich in Säuren und in Ammoniak.

Bleinitrat. Weisser Niederschlag, löslich in Säuren.

Quecksilber (als Oxydulsalz). Weisser Niederschlag. Verhalten ähnlich wie bei Blei.

Quecksilber (als Oxydsalz). Weisser pulveriger Niederschlag, leicht löslich in Salpetersäure. —

Die Säure wird durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure aus den Lösungen ihrer Salze gefällt. In einem Ueberschuss der Säuren löst sie sich wieder auf, aus der Lösung wieder fällbar durch Ammoniak.

Kondensation von Oenanthol und Phenylhydrazin.

Oenanthhydrazon.

$CH_3 \cdot (CH_2)_5 \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_6H_5$.

Die durch Kondensation von Phenylhydrazin und Oenanthol entstehende Verbindung, Oenanthhydrazon, ist bereits bekannt. Dieselbe wurde nach den Angaben von Reisenegger (B. 16, 663) dargestellt.

Zu diesem Behuf wurden 20 g Oenanthol mit 30 g Phenylhydrazin in einem Kolben bei gewöhnlicher Temperatur zusammengegeben. Die Reaktion trat sofort ein, wobei sich die Flüssigkeit stark erwärmte, so dass es nicht nötig war, wie Reisenegger (l. c.) angibt, die Flüssigkeit auf dem Wasserbad zu erhitzen. Nach Beendigung der Reaktion wurde verdünnte Essigsäure zugesetzt, geschüttelt und dann die Essigsäure mittels eines Hebers wieder entfernt. Dieses Verfahren wurde noch einige Male wiederholt, zuerst mit verdünnter Essigsäure, schliesslich mit destillirtem Wasser. Das Reaktionsprodukt wurde nun mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung vom Wasser abgehoben und der Aether abdestillirt.

Es hinterblieb hiebei das Oenanthhydrazon als gelbliches Oel von eigentümlichem Geruch, das, nach Reisenegger l. c.,

Fehling'sche Lösung nicht reduzirt und durch Kochen mit Säuren wieder in seine Komponenten gespalten wird.

Durch Reduktion wird es in Anilin und Heptylamin übergeführt.

In wasserfreiem Zustand scheint es sehr leicht zersetzlich zu sein, da sich eine ätherische Lösung des Hydrazons schon nach einstündigem Stehen von hellgelb bis tief dunkelrot färbte.

Blausäureanlagerung.

Nitril der Phenylhydrazidokaprylsäure.

$$CH_3 \cdot (CH_2)_5 \cdot \underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{CH}} \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5.$$

Eine Lösung von Oenanthhydrazon in Aether wurde mit einem Ueberschuss von Blausäure versetzt und in einem verschlossenen Gefäss einige Tage der Ruhe überlassen. Alsdann wurde die Flüssigkeit in eine Krystallisirschale ausgegossen und der Ueberschuss von Aether und Blausäure abrauchen gelassen. Dabei färbte sich die vorher hellgelbe Flüssigkeit blutrot, gleichzeitig hatte sich eine kleine Quantität Wasser ausgeschieden. Das gewünschte Nitril krystallisirte jedoch erst nach acht Tagen aus, auch war die Ausbeute keine sehr beträchtliche. Dasselbe wurde wiederholt umkrystallisirt und mit dem nach der weiter unten folgenden Methode dargestellten Nitril durch den Schmelzpunkt identifizirt.

Einwirkung von Aldehyd auf eine ätherische Lösung von Phenylhydrazin und Blausäure.

Es wurden 20 g Phenylhydrazin in dem gleichen Volumen Aether gelöst und hiezu ein Ueberschuss von konzentrirter Blausäure gegeben. Zu dieser Mischung wurde die berechnete Menge Oenanthol allmählich aus einem Tropftrichter zufliessen gelassen. Dabei war es nötig, mit Eis zu kühlen, weil eine sehr beträchtliche Erwärmung eintrat. Die Flüssigkeit wurde dann in einem verschlossenen Gefäss vierundzwanzig Stunden

sich selbst überlassen, was sich als wesentlich zur Erzielung einer guten Ausbeute zeigte. (Eine kurz nach der Zugabe des Oenanthols herausgenommene Probe der Flüssigkeit war erst nach sehr langer Zeit und durch Impfen mit krystallisirtem Nitril zur Ausscheidung von etwas Nitril zu bringen.)

Dann wurde der Ueberschuss von Aether und Blausäure bei gewöhnlicher Temperatur verdampft, worauf die übrig bleibende Flüssigkeit nach mehreren Tagen zu einer gelblichen Krystallmasse erstarrte. Dieselbe wurde durch Absaugen etwas gereinigt, auf einem Thonteller getrocknet, dann wieder in einer Mischung von verdünntem Alkohol und Aether aufgelöst und so wiederholt umkrystallisirt, bis zur Konstanz des Schmelzpunktes.

Das so erhaltene Nitril des Oenanthhydrazons krystallisirt in grossen farblosen oder bläulichweissen Blättern. Der Schmelzpunkt liegt bei 50,8°. In Alkohol und Aether ist es sehr leicht löslich. Ist das Nitril nicht ganz rein, so zersetzt es sich in relativ kurzer Zeit, wobei es eine dunkelrote Färbung annimmt. In reinem Zustand ist es beständig.

Analysen.

Zur Elementaranalyse wurden 0,4125 g des Nitrils der Verbrennung unterworfen. Dieselbe geschah im offenen Rohr, im Sauerstoffstrom. Bei der Verbrennung wurden erhalten 1,0978 g Kohlensäure (gleich 0,2994 g Kohlenstoff) und 0,3476 g Wasser (gleich 0,0386 g Wasserstoff).

Zur Stickstoffbestimmung wurden 0,2211 g des Nitrils mit gepulvertem Kupferoxyd gemischt verbrannt. Die bei der Verbrennung aufgefangene Stickstoffmenge betrug 37,4 ccm bei einem Barometerstand von 720,1 mm und einer Temperatur von 19,0° (gleich 0,0406 g Stickstoff).

	Gefunden:	berechnet für $C_{14}H_{21}N_3$:
C	72,58 %;	72,72 %;
H	9,35 %;	9,09 %;
N	18,36 %;	18,18 %;
	100,29 %;	99,99 %.

Amid der Phenylhydrazidokaprylsäure.

$$CH_3 \cdot (CH_2)_5 \cdot \underset{\displaystyle CO \cdot NH_2}{\underset{|}{CH}} \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5.$$

Die Ueberführung des eben beschriebenen Nitrils in das Säureamid wurde auf verschiedene Arten versucht.

Am besten bewährte sich die Verseifung durch Eintragen des Nitrils in konzentrirte Salzsäure, wie sie s. Z. von Tiemann und Friedländer B. 14, 1967 angegeben worden war.

Das Nitril wurde feingepulvert in konzentrirte (rauchende) Salzsäure eingetragen, wobei es sofort zu einem sehr harten zusammenbackenden Körper erstarrte. Derselbe wurde mit der Salzsäure in einer Reibschale verrieben und dann einige Tage der Ruhe überlassen. Schliesslich enthielt die Flüssigkeit einen starken, flockigen Niederschlag von gelblicher Farbe, der sich als das salzsaure Salz des Amids erwies. Derselbe wurde abgesaugt, mit Wasser etwas gewaschen, getrocknet, dann mit Wasser nochmals angerührt, mit Ammoniak versetzt und so das Amid frei gemacht. Der erhaltene breiige Kuchen wurde vom überschüssigen Wasser getrennt, mit reinem Wasser ausgewaschen und dann mit Aether angerührt; dabei blieb das Amid als fast rein weisser, krystallinischer Niederschlag ungelöst zurück. Nach dem Abfiltriren der ätherischen Lösung von dem Amid wurde dasselbe aus starkem Alkohol umkrystallisirt.

Das so dargestellte Amid ist ein weisses, feinkrystallinisches Pulver. Der Schmelzpunkt liegt bei 152°. In Alkohol ist das Amid leicht löslich, schwerer dagegen in Aether (eine Erscheinung, die sich ebenso bei der entsprechenden Säure zeigt). Die alkoholische Lösung ist sehr leicht zersetzbar, wobei sie sich gelb färbt. — —

Auch die salzsaure Lösung, welche vom salzsauren Salz des Amids abfiltrirt worden war, konnte noch weiter verarbeitet werden. Beim Eindampfen derselben setzte sich ein weiterer starker Niederschlag ab, der durch harzige Teile

braun gefärbt war. Derselbe wurde mit sehr verdünnter Kalilauge in der Wärme ausgezogen; alsdann wurde mit Wasser noch verdünnt, wobei fast alles in Lösung ging, und vom Unlöslichen abfiltrirt.

Das Filtrat, mit Essigsäure versetzt, liess einen dichten, flockigen, weissen Niederschlag ausfallen, welcher wieder filtrirt und mit Wasser gewaschen wurde. Endlich wurde dieser Niederschlag noch mit Aether gewaschen und dann aus Alkohol umkrystallisirt.

Der Schmelzpunkt des erhaltenen Produktes betrug über 161°: Es lag hier die später zu beschreibende Phenylhydrazidokaprylsäure vor. Vgl. weiter unten

Analysen.

Behufs Elementaranalyse wurden 0,1767 g des Amids im offenen Rohr, im Sauerstoffstrom verbrannt. Bei der Verbrennung wurden erhalten 0,4369 g Kohlensäure (gleich 0,1191 g Kohlenstoff) und 0,1436 g Wasser (gleich 0,0159 g Wasserstoff).

Zur Stickstoffbestimmung wurden 0,2696 g des Amids mit gepulvertem Kupferoxyd gemischt verbrannt. Die bei der Verbrennung aufgefangene Stickstoffmenge betrug 42,34 ccm bei einem Barometerstand von 723,6 mm und einer Temperatur von 18,0° (gleich 0,0465 g Stickstoff).

	Gefunden:	berechnet für $C_{14}H_{28}N_3O$:
C	67,40 %;	67,46 %;
H	9,00 %;	9,23 %;
N	17,25 %;	16,86 %.

Phenylhydrazidokaprylsäure.

$$CH_3 \cdot (CH_2)_5 \cdot \underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{CH}} \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5.$$

Um die dem Amid entsprechende Säure zu gewinnen, wurde folgender Weg eingeschlagen:

Ein Teil der Säure wurde in fünf Teilen starken Alkohols gelöst und in diese Lösung gasförmige Salzsäure (mit Schwefel-

säure getrocknet) eingeleitet, bis zur Sättigung, was mehrere Stunden dauerte. In den ersten Stadien der Salzsäureeinwirkung fiel ein starker, weisser Niederschlag aus, der sich bald wieder auflöste. Ebenso gestand gegen das Ende des Prozesses die ganze Flüssigkeit noch einmal zu einem dicken Krystallbrei, der sich aber auch wieder auflöste, als der Punkt der Sättigung mit Salzsäure erreicht war.

Die Flüssigkeit wurde nunmehr zur Trockne eingedampft, um die überschüssige Salzsäure zu entfernen, zuletzt unter Zusatz von Ammoniak. Der erhaltene Rückstand wurde mit Aether angerührt und in einer Reibschale verrieben, dann wurde die breiige Masse durch Absaugen von der Flüssigkeit getrennt und wiederholt mit Wasser ausgewaschen, um das Chlorammonium zu entfernen. Den Rückstand krystallisirte ich schliesslich aus verdünntem Alkohol um.

Auch aus dem ätherischen Filtrat wurde noch eine beträchtliche Menge der Säure gewonnen, die beim Verdampfen des Aethers sich ausschied und nach Absaugen wie oben umkrystallisirt werden konnte. Ebenso lieferte auch das zweite ätherische Filtrat auf die beschriebene Weise noch etwas Säure.

Die reine Säure war ein weisses Pulver von feinen farblosen Krystallnadeln. Der Schmelzpunkt beträgt 162°. In Alkohol ist die Säure leicht löslich, weniger leicht dagegen in Aether. In alkoholischer Lösung zersetzt sie sich sehr rasch, namentlich beim Erwärmen der Lösung, unter Rotfärbung. Daher musste auch das Umkrystallisiren auf Alkohol möglichst rasch geschehen.

Analysen.

Zur Elementaranalyse wurden 0,1772 g der Säure im offenen Rohr, im Sauerstoffstrom, verbrannt. Bei der Verbrennung wurden erhalten 0,4352 g Kohlensäure (gleich 0,1187 g Kohlenstoff) und 0,1464 g Wasser (gleich 0,0163 g Wasserstoff).

Zur Stickstoffbestimmung wurden 0,2812 g der Säure, mit gepulvertem Kupferoxyd gemischt verbrannt. Die bei der Verbrennung aufgefangene Stickstoffmenge betrug 29,98 ccm bei einem Barometerstand von 726,7 mm und einer Temperatur von 20,5° (gleich 0,0326 g Stickstoff).

	Gefunden:	berechnet für $C_{14}H_{22}N_2O_2$:
C	66,98 %;	67,20 %;
H	9,14 %;	8,80 %;
N	11,59 %;	11,20 %.

Einige Reaktionen*) der Säure.

Kalihydrat gibt ein farbloses, leicht lösliches Salz. Aus sehr konzentrirten Lösungen scheidet es sich in öligen Tropfen aus, die sich aber beim Verdünnen mit Wasser leicht wieder lösen.

Chlorbaryum gibt einen weissen, amorphen Niederschlag. Löslich in Wasser und Salzsäure.

Chlorcalcium ebenso. Der Niederschlag ist löslich in Wasser und Salzsäure.

Magnesiumsalz. Keine Fällung.

Aluminiumchlorid. Weisser, amorpher Niederschlag, unlöslich in Wasser, löslich in Salzsäure.

Zinknitrat. Ebenso. Löslich auch in Essigsäure.

Eisenchlorid. Hellbräunlicher Niederschlag, unlöslich in Essigsäure, sehr schwer löslich in Salzsäure.

Silbernitrat. Weisser, flockiger Niederschlag, der aber fast augenblicklich grau und dann tiefschwarz wird (Reduktion zu metallischem Silber).

Kupfersulfat. Hellgrüner Niederschlag, leicht löslich in Säuren und in Ammoniak.

---

*) Dieselben wurden mit einer neutralen Lösung des Kaliumsalzes angestellt.

Bleinitrat. Weisser Niederschlag, der sich sehr stark zusammenballt.

Quecksilberoxydulsalz. Weisse Fällung, die in wenigen Sekunden zu grauem metallischen Quecksilber reduzirt wird.

Quecksilberoxydsalz. Weisser Niederschlag, der sich am Licht nach einigen Minuten zinnoberrot färbt.

Die Säure selbst wird durch Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure u. dgl. aus ihren Lösungen gefällt, durch einen Ueberschuss davon aber wieder aufgelöst. Sie wirkt, wie die meisten Hydrazinverbindungen, stark reduzirend, auf Silber- und Quecksilbersalz.

Das vorbeschriebene Amid der Phenylhydrazidokaprylsäure sowie diese selbst waren im Bisherigen durch Verseifung des Nitrils hergestellt worden.

Nun wurde im Folgenden noch der Versuch gemacht, die Säure aus dem Amid durch Verseifung mit Alkali (Natronlauge) zu gewinnen.

Alkalische Verseifung.

Ein Teil des Amids wurde in einer Porzellanschale mit konzentrirter Natronlauge gekocht, bis die Flüssigkeit anfing, sich bräunlich zu färben; dann wurde heiss mit Wasser verdünnt und die alkalische Lösung langsam erkalten gelassen. Diese Lösung, welche nunmehr die Säure enthielt, wurde vom ausgeschiedenen Harz abfiltrirt, dann mit Salzsäure übersättigt und so die Säure als gelblichweisser, flockiger Niederschlag erhalten.

Dieser noch unreine Niederschlag wurde in Alkohol aufgelöst und zur Lösung Petroläther zugegeben; auf allmählichen Zusatz von Wasser fiel nun die Säure (bei gehörigem Umschütteln der Flüssigkeit) in weissen Flocken, aus der verdünnten alkoholischen Lösung aus, während die Unreinigkeiten

in dem darüber geschichteten Petroläther gelöst zurückblieben. Dann wurde der letztere mittels Scheidetrichter entfernt und die Säure abfiltrirt. Dieselbe wurde endlich aus Alkohol umkrystallisirt und mit Hülfe des Schmelzpunktes identifizirt.

Die auf diesem Weg erzielte Ausbeute war jedoch keine sehr gute.

Es wurde zur Gewinnung der Säure auch noch der Weg eingeschlagen, dass das mit rauchender Salzsäure erhaltene Amid mittels Durchleiten von Salzsäuregas in Säure übergeführt wurde. Das Verfahren war analog wie oben angegeben. —

Am besten hat sich's bewährt, das Nitril selbst durch Salzsäuregas zu verseifen, obwohl auch dieser Prozess verhältnissmässig langsam und unvollständig vor sich geht. Ein etwaiges Erwärmen bei der Verseifung mit Salzsäure (als Flüssigkeit oder Gas) war unstatthaft, weil hiedurch sofort eine tiefgreifende Zersetzung eintrat.

Endlich mag noch erwähnt werden, dass bei der Verseifung des Hydrazidonitrils mit konzentrirter Schwefelsäure Produkte erhalten werden, die zwar auch Amid und Säure zu sein scheinen, schön krystallisirt sind, aber einen niedrigeren Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffgehalt zeigen, als die oben beschriebenen Körper. Dieses Defizit scheint von einem Schwefelgehalt zu kommen, der qualitativ nachgewiesen werden konnte.

Ehe diese Körper aber nicht näher auf ihre Konstitution untersucht sind, kann man über den Charakter der Verbindungen nicht viel sagen.

Nur so viel sei, ohne jedoch irgendwie vorgreifen zu wollen, bemerkt, dass die Analysen die Annahme erlauben, es sei in den fraglichen Körpern ein Atom Wasserstoff des normalen Amids resp. der Säure durch die Gruppe SO_3H ersetzt. Damit steht das Verhalten der Körper nicht in Widerspruch.

Verseifung des Nitrils mit konzentrirter Schwefelsäure.

Ein Teil des aus dem Oenanthphenylhydrazon erhaltenen Nitrils wurde allmählich in konzentrirte Schwefelsäure eingetragen; dabei trat starke Erwärmung ein, so dass mit Eis gekühlt werden musste, und die Flüssigkeit färbte sich hellbraun. Diese Färbung verschwand indess nach kurzer Zeit wieder fast vollständig. Die schwefelsaure Lösung wurde nun einige Tage der Ruhe überlassen und dann in Wasser gegossen, wobei ein dicker, weisser, flockiger Niederschlag herausfiel. Derselbe wurde abgesaugt und mit destillirtem Wasser gewaschen bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion. Dann wurde der Niederschlag noch feucht in heissem Alkohol gelöst und aus diesem wiederholt umkrystallisirt.

Eine andere Methode der Reinigung bestand darin, dass das Amid noch feucht mit Amylalkohol digerirt und letzterer nebst den gelösten Verunreinigungen vom Amid abgesaugt wurde. —

Das erhaltene reine Amid erwies sich, wie oben gesagt, als schwefelhaltig, denn es gab die Schmelze der Substanz mit Salpeter und Soda in Wasser gelöst, filtrirt, mit Salzsäure übersättigt und mit Chlorbaryum versetzt, sofort einen starken Niederschlag von Baryumsulfat.

Das Amid bildet kleine farblose Krystallnadeln. Es zersetzt sich beim Erhitzen über 200°, ohne zu schmelzen. In Alkohol ist es ziemlich schwer löslich, noch schwerer in Aether.

Ferner hat es die Eigentümlichkeit, einmal trocken geworden, fast unlöslich in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln zu werden, so in Alkohol, Aether, Benzol, Petroleumäther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Aceton, Essigsäure u. a. m., ein Umstand, der die Reinigung sehr erschwerte.

Analysen.

Zur Elementaranalyse wurden 0,1565 g des Amids im offenen Rohr verbrannt. Die Verbrennung lieferte 0,2963 g

Kohlensäure (gleich 0,0808 g Kohlenstoff) und 0,1028 g Wasser (gleich 0,0113 g Wasserstoff).

Zur Stickstoffbestimmung wurden 0,2270 g des Amids mit gepulvertem Kupferoxyd gemischt verbrannt. Die entwickelte Stickstoffmenge betrug 27,1 ccm, bei 713,4 mm Barometerstand und 18,5° Temperatur (gleich 0,0292 g Stickstoff).

Hieraus ergibt sich als wahrscheinliche Formel für das Amid: $C_{14}H_{23}N_3O \cdot (O,S)_5$.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{14}H_{23}N_3(O,S)_6$(?):
C	51,63 %;	51,06 %;
H	7,22 %;	6,93 %;
N	12,86 %;	12,76 %.

Verseifung des Amids mit Natronlauge.

Ganz analog, wie oben aus dem normalen Amid $C_{14}H_{23}N_3O$ eine Säure dargestellt worden war, konnte auch aus dem beschriebenen Amid eine schwefelhaltige Säure durch weitere Verseifung gewonnen worden.

Zu diesem Zweck wurde ein Teil des Amids mit fünfprozentiger Natronlauge am Rückflusskühler einige Stunden lang erhitzt, bis vollständige Lösung eingetreten war. Dabei machte sich starke Ammoniakentwicklung bemerkbar. Nachdem diese aufgehört hatte, wurde mit etwas Wasser verdünnt, heiss filtrirt und nun mit Salzsäure vorsichtig neutralisirt. Nach dem Erkalten und nach längerem Stehen krystallisirte die Säure in schönen asbestartigen, fiederigen Krystallen aus.

Da dieselbe sich als noch nicht vollständig rein erwies, wurde die Krystallmasse noch einmal in Natronlauge gelöst, Salzsäure zugesetzt und noch einmal auskrystallisiren gelassen.

Die reine Säure besteht aus weissen, seidenglänzenden, fiederigen Krystallen, dem Anschein nach hexagonal. Beim Erhitzen zersetzt sie sich, ohne zu schmelzen.

In Wasser, Alkohol und Aether ist sie etwas löslich. Auch diese Säure enthält, wie das Amid, Schwefel.

Analysen.

Zur Elementaranalyse wurden 0,2003 g Substanz im offenen Rohr verbrannt. Die Verbrennung lieferte 0,3711 g Kohlensäure (gleich 0,1012 g Kohlenstoff) und 0,1264 g Wasser (gleich 0,0140 g Wasserstoff).

Zur Stickstoffbestimmung wurden 0,1923 g der Säure mit gepulvertem Kupferoxyd gemischt verbrannt. Die entwickelte Stickstoffmenge betrug 15,68 ccm bei einem Barometerstand von 722,9 mm und einer Temperatur von 20,5° (gleich 0,0169 g Stickstoff).

Hieraus ergibt sich als wahrscheinliche Formel für die Säure: $C_{14}H_{22}N_2O_2 \cdot (O,S)_5$.

	Gefunden:	berechnet für $C_{14}H_{22}N_2(O,S)_7$(?):
C	50,52 %;	50,91 %;
H	6,98 %;	6,67 %;
N	8,78 %:	8,48 %.